Ueber ein exakteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunkts-Erniedrigungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

E. H. LOOMIS

aus **Vermilion** (New-York, U. S.)

STRASSBURG

BUCHDRUCKEREI C. GŒLLER, MAGDALENENGASSE 20

1893.

Von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Facultät der Universität Strassburg genehmigt am 5. Juni 1893.

To Professor Dr. Kohlrausch whose work has so long been my ideal and inspiration, this thesis is humbly dedicated in deepest gratitude, by his Pupil,

E. H. Loomis.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547613_0031

Die widerstreitenden Ansichten über das Wesen der Lösung beruhen zum grossen Teil auf der Verschiedenheit der Resultate, welche die einzelnen Beobachter für die Gefrierpunkte verdünnter, wässriger Lösungen gefunden haben. Die Schwierigkeit bei solchen Bestimmungen sind so gross, dass die Resultate offenbar beträchtliche Fehler enthalten. Die Methoden, welche man angewendet hat, um diese Schwierigkeiten zu überwinden, sind bei der praktischen Durchführung solchen Einflüssen unterworfen, dass verschiedene Beobachter, selbst bei Anwendung derselben Methode, recht verschiedene Resultate erhalten haben. Während die Beobachter, die besonders in Betracht kommen, die vermutlichen Fehler manchmal nur zu $0^0{,}0005$ C und selten höher als zu $0^0{,}005$ C angeben, weichen die erhaltenen Werte für den Gefrierpunkt einer bestimmten Lösung häufig um das Mehrfache des letzteren Betrags von einander ab. Als Beispiel mögen die Angaben über eine wässrige Zuckerlösung von mittlerer Concentration — etwa $^1/_{10}$ normal oder 3,3 % — dienen. Die ermittelten Gefrierpunkte sind zugleich mit dem vom Beobachter geschätzten Fehler in der folgenden Zusammenstellung nach der Zeit der Veröffentlichung geordnet:

Beobachter.	Zeit der Publikation.	Gefrierpunkt.	Vermutlicher Fehler.
[1]) Raoult, I.	1886	$0^0{,}24$	$0^0{,}01$ (a)
[2]) Arrhenius, I.	1888	0,210	0,005 (b)
[3]) Traube.	1891	0,235	0,005 (c)
[4]) Eykman.	1891	0,216	
[5]) Arrhenius, II.	1891	0,204	
[6]) Tammann.	1891	0,206	
[7]) Pickering.	1891	0,202	0,0005 (d)
[8]) Raoult, II.	1892	0,205	0,002 (e)

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (VI) 8. 1886, p. 313.
a) » » » » (V) 1883, p. 135.
[2]) Zeit. Phys. Chem. (II) 1888, p. 491.
b) » » (II) 1888, p. 493.
[3]) Berlin. Chem. Berichte 1891, p. 1853.
c) » » 1891, p. 1854.
[4]) » » 1891, p. 1783.
[5]) » » 1891, p. 2255.
[6]) » » 1891, p. 2257.
[7]) » » 1891, p. 3328.
d) » » 1892, p. 1860.
[8]) Comptes Rendus 1892, p. 268.
e) » » 1892, p. 271.

Diese Resultate sind durch Interpolation meist innerhalb enger Grenzen erhalten. Für die erste Bestimmung ist von Raoult nur die Curve veröffentlicht; aus ihr ist der Zahlenwert bestimmt. Um eine klare Vorstellung von der Bedeutung dieser Differenzen zu erhalten, ist zu bedenken, dass der Gesammt-Betrag der Depression in einer $^1/_{100}$-Normal-Zuckerlösung $0^0{,}02$ nicht überschreitet. Jedenfalls ist der Wunsch berechtigt, dass Theorien, die zu ihrer Stütze einen solchen Grad von Genauigkeit bei der Bestimmung des Gefrierpunktes einer Lösung erfordern, dass $0^0{,}001$ C entscheidend ist, und die so wenig sicher durch die heutigen experimentellen Daten basiert sind, mit einer gewissen Vorsicht vertreten, oder wenigstens in aller Ruhe diskutiert werden.

Etwa vor zwei Jahren begann ich auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Hallwachs über die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen zu arbeiten. Der angewendete Apparat war der wohlbekannte Beckmann'sche in seiner verbesserten Form [1]), der sich so sehr durch seine Handlichkeit und Vielseitigkeit empfiehlt. Indess zeigten die Resultate so wenig Uebereinstimmung, dass es mir bald klar wurde, der gewünschte Grad von Exaktheit sei mit dieser Methode in ihrer gewöhnlichen Form nicht zu erwarten.

Von den zahlreichen Schwierigkeiten, auf die ich stiess, war eine derart, dass sie mich stets misstrauisch gegen meine eigenen Resultate machte: Es war die Unmöglichkeit, meine Beobachtungen von einem grossen Mass von Willkür frei zu machen. Das Thermometer schien unfähig, einen festen Punkt anzuzeigen, und wenn es zeitweise stationär wurde, so veränderte das leiseste unvorsichtige Rütteln oder ein Wechsel in der Art des Umrührens oder selbst fortgesetztes gleichmässiges Umrühren den Quecksilberstand. So ist eine leichte Steigerung des Umrührens oder auch die gleichmässige Fortsetzung desselben von einem stetigen Steigen des Thermometers begleitet, das in dem Mass schwächer wird, in dem man mit Umrühren allmählich nachlässt; schliesslich wird das Quecksilbsr bei fast jeder beliebigen Temperatur stationär, bei welcher man mit Umrühren in vorsichtiger Weise ganz aufhört. Somit ist die Gefahr, dass das persönliche Verhalten des Beobachters die Resultate beeinflusst, so gross, dass ich gezwungen war, dies Verfahren aufzugeben.

Die einzige Möglichkeit, diese Gefahr zu vermeiden, ist das Vorhandensein einer grossen Menge von Eis, das sich bildet, wenn man vor dem Gefrieren eine starke Ueberkältung eintreten lässt. Aber hierbei entsteht eine noch erheblichere Schwierigkeit, nämlich: der Wechsel in der Concen-

[1]) Zeit. Phys. Chem., II. 1888, p. 638.

tration der Lösung infolge des Gefrierens eines Teiles des Lösungsmittels. Meine Versuche überzeugten mich, dass die Correktionen, die dann nöthig werden, äusserst unsicher sind, und wenn sie, wie manche Beobachter finden, mehr als 4 % der Gesammtdepression ausmachen, müssen sie in die Resultate grosse Verwirrung bringen.

Indess lieferte meine Erfahrung mit dem Beckmann'schen Apparat mir den Schlüssel zu dem Verfahren, das sich schliesslich entwickelte; denn gerade während dieser Misserfolge wurde ich zum ersten Male aufmerksam auf den unerwartet grossen Einfluss der Temperatur der Gefrier-Mischung auf eine Mischung von Eis und Wasser, die man erhält, wenn man Wasser in irgend einem geeigneten Gefäss der Wirkung des Gefrier-Gemisches aussetzt. Die Temperatur dieses teilweise gefrorenen Wassers ist, besonders wenn die dem Gefrieren stets vorangehende anfängliche Ueberkältung 1 ° C. nicht überschreitet, innerhalb gewisser Grenzen immer niedriger, je niederer die Temperatur des Gefrier-Gemisches gewählt wird; indess erreicht die Deppression ein Maximum, wenn das Gefrier-Gemisch etwa — 7 ° C. hat. Sinkt die Temperatur des Gefrier-Gemisches noch weiter, so zeigt sich folgende überraschende Tatsache: *Je niedriger* die Temperatur des Gefrier-Gemisches ist, um *so höher* wird die beobachtete Temperatur der Eis- und Wasser-Mischung innerhalb desselben. Die höchste Temperatur wird beobachtet, wenn das Gefrier-Gemisch auf etwa — 15 ° C. gebracht wird.

Dies alles wird leicht verständlich durch die Beobachtung, dass unterhalb eines gewissen Punktes, der indess keineswegs ein bestimmter ist, sondern von der Gestalt des Gefässes und der Art des Umrührens abhängt, an der Wand des Wasser-Gefässes sich eine Eisscheide bildet, die als Kälteschutz gegen die niedere Temperatur des äusseren Bades wirkt. Wenn diese Schicht homogen und kompakt ist, so wird der Schutz, den sie der übrigen Eis- und Wasser-Mischung gewährt, ein fast vollständiger und das Wasser nimmt seine wahre Gefrier-Temperatur an. Eine Reduktion der Aussen-Temperatur unter den Punkt, bei dem eine vollständige Eisscheide sich bildet, hat keinen wahrnehmbaren Einfluss auf die innere Temperatur. Dass die letztere dann höher ist als wenn z. B. das Gefrier-Gemisch nur — 3 ° C. hat, ist verständlich, da bei so hoher Temperatur das Umrühren die Bildung einer Eisscheide verhindert und so das gefrierende Wasser der vollen Wirkung der kalten Umgebung ausgesetzt ist. Ebenso ist es klar, dass Umstände, die die Bildung der Eisscheide erleichtern oder verhüten, zwar den Verlauf dieser verschiedenen Erscheinungen beinflussen, aber keineswegs ihren allgemeinen Charakter.

Aehnliche Gründe bedingen die Abhängigkeit der Temperatur des gefrierenden Wassers vom Betrag der ursprünglichen Ueberkältung. Ist diese gering, so wird wenig Eis gebildet und der Einfluss des Gefrier-Gemisches macht sich erheblich geltend. Dagegen hat eine anfängliche Ueberkältung um mehr als 1 ° C. eine schnelle und beträchtliche Eisbildung zur Folge und das Gefrier-Gemisch vermag das Thermometer nicht mehr in wahrnehmbarer Weise zu beeinflussen.

Eine einfache Thatsache, die jedem Beobachter auf diesem Gebiet aufgefallen sein muss, zeigt noch augenscheinlicher die grosse Empfindlichkeit einer Eis- und Wasser-Mischung bezüglich ihrer Temperatur gegen die Temperatur ihrer Umgebung: Das gewöhnliche Verfahren beim Schmelzen des Eises in einem Beckmann'schen Apparat besteht darin, dass man ihn unter ununterbrochenem Umrühren so lange der Luft aussetzt, bis das Eis nahezu verschwunden ist. Sieht man gleichzeitig auf das Thermometer, so zeigt sich, dass während der Eisschmelzung das Quecksilber fortwährend steigt, zuerst langsam, so lange die Eismenge noch relativ gross ist, schliesslich jedoch sehr schnell, wenn das Eis nahezu am Verschwinden ist. Es lässt sich daher behaupten, dass, sobald wenig Eis vorhanden ist, die Wirkung eines kalten Gefrier-Gemisches oder der warmen Luft auf eine Mischung von Eis und Wasser ähnlich ist, wie wenn überhaupt kein Eis vorhanden wäre. Noch grösser als die Empfindlichkeit einer Eis- und Wasser-Mischung für die Temperatur der Umgebung ist die einer teilweise gefrorenen Lösung.

Der vereinten Wirkung dieser störenden Einflüsse sind nach meiner Ueberzeugung zum grossen Teil die beträchtlichen Unterschiede zuzuschreiben, die in den Resultaten der einzelnen Beobachter auftreten, Differenzen, die nicht selten bis zu 40 % anwachsen. Ich darf vielleicht *eine* Combination dieser Einflüsse erwähnen, warum die beobachteten Depressionen gewöhnlich zu gross gewesen sind. Nehmen wir z. B. $^1/_{100}$-Normal-Lösung irgend einer Substanz. Um die Depression des Gefrier-Punktes zu messen müssen wir zunächst den Gefrierpunkt des Lösungsmittels finden — etwa Wasser — und dann den der Lösung selbst. Die Differenz ist die gesuchte Depression. Der Gefrierpunkt des Wassers wird äusserst genau bestimmt durch eine starke Ueberkältung, welche die Bildung einer grossen Eismenge sichert. Da dies in keiner Weise den Wert der Beobachtung beeinträchtigt, die Bestimmung selbst aber zu einer leichten und sicheren macht, hat man wohl allgemein bei der Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels eine starke Ueberkältung eintreten lassen. Andererseits beschränkt man bei der Bestimmung des Gefrierpunkts der Lösung diese Ueberkältung

auf bestimmte enge Grenzen, damit die Correktion, die in Folge des Wechsels der Concentration der Lösung angebracht werden muss, so klein und gleichmässig wie möglich wird. Der Erfolg dieses Verfahrens ist einleuchtend, nach den Ausführungen über den Einfluss des Gefrier-Gemisches und der Menge des gebildeten Eises: Der beobachtete Gefrierpunkt des Wassers ist in Folge der grossen Menge von Eis nahezu der wahre Gefrierpunkt, dagegen wird der beobachtete Gefrierpunkt der Lösung zu *niedrig* sein, denn die Eismenge ist zu gering, um die Lösung vor der Wirkung des Gefrier-Gemisches zu schützen. Die beobachtete Depression ist somit zu gross. Dieser Fehler kann leicht einige Tausendstel betragen. Da die Depression für $^1/_{100}$ Normal-Lösung mit 100 multipliziert werden muss, um die *relative* oder sogenannte *Molekular-Depression* zu erhalten, so kommt ein Fehler von ein *Tausendstel* als ein *Zehntel* Grad in der Scala oder Curve, die zur Darstellung der Resultate gewählt wird, zum Ausdruck.

Dass ein derartiger Fehler bei den verschiedenen Bestimmungen eine grosse Rolle gespielt hat, zeigt ein ganz flüchtiger Blick auf die successiven Resultate, von den ersten bis zu den neuesten. Die beobachteten Depressionen sind fortwährend kleiner geworden, in dem Masse, in welchem diese Fehler eliminiert wurden; wir haben das bereits an der auf Seite 5 erwähnten $^1/_{10}$-Normal-Zucker-Lösung gesehen.

Der eingehenden Beschreibung des vorliegenden Verfahrens muss vorausgeschickt werden, dass der Grundgedanke, aus dem heraus es erwachsen ist, die principielle Auffassung des Gefrierpunkts einer Flüssigkeit ist. Zur grösseren Klarheit wollen wir uns auf das Wasser als Beispiel beschränken.

Der Gefrierpunkt des Wassers ist *die Temperatur, bei der Eis und Wasser nebeneinander existieren können und keine Reaktion zwischen beiden stattfindet.* Das ist die Temperatur *des Gleichgewichts-Zustandes* in einem Gemisch von Eis und Wasser.

Die Temperatur dieses Gleichgewichts-Zustandes ist nun nicht so leicht zu erzielen, wie man oft glaubt. Eine Eis- und Wassermischung ist wärmer, wenn Eis schmilzt, als wenn solches sich bildet, und die Differenz, die trotz gründlichen Rührens beträchtlich sein kann, wächst in dem Masse, in dem die Kräfte, die das Gleichgewicht stören, grösser werden und der Betrag des Oberflächen-Contaktes zwischen Eis und Wasser geringer ist. Wenn diese Berührungsfläche klein ist, also wenn wenig Eis vorhanden oder das Eis zu relativ grossen Stücken zusammengehäuft ist, so kann die Temperatur der Mischung bis zu vielen Zehnteln eines Grades variieren, je nachdem die Mischung der Luft-Temperatur oder der eines Gefrier-Gemisches ausgesetzt ist. Im ersten Fall steigt die

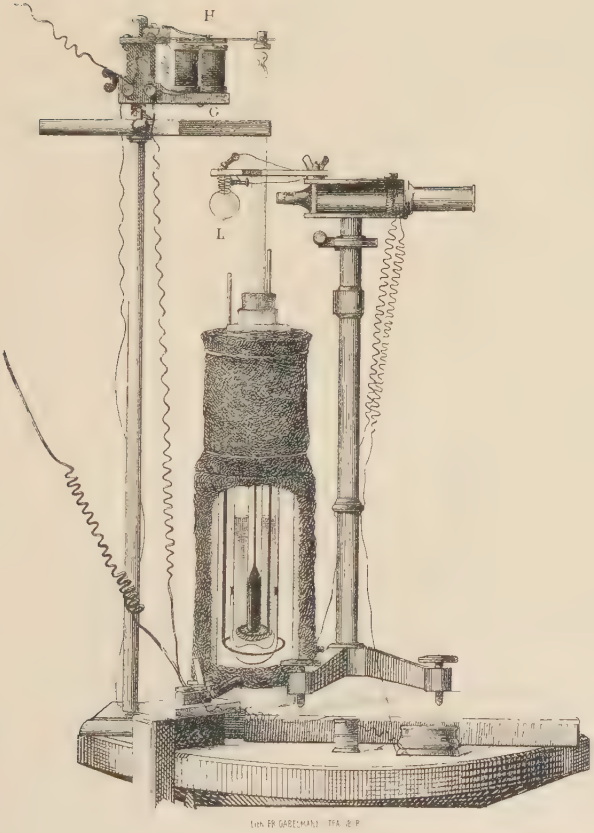
Temperatur über den Gefrierpunkt, da in Folge der geringen Eisoberfläche das Schmelzen nicht schnell genug vor sich gehen kann, um den grossen Wärmebetrag, den die Mischung aus der Luft erhält, aufzubrauchen; dagegen ist im zweiten Fall die Temperatur unter dem Gefrierpunkt, da aus demselben Grund das Gefrieren nicht schnell genug stattfinden kann, um das Ueberkälten des Wassers zu verhindern.

Es liegt somit die Nothwendigkeit vor, die Flüssigkeit, deren Gefrierpunkt bestimmt werden soll, vor den störenden Einflüssen der Aussen-Temperaturen zu schützen. Fast vom ersten Anfang meiner Untersuchungen an, als ich noch den Beckmann'schen Apparat verwendete, suchte ich diesen zu verbessern durch eine bedeutende Verlängerung der Gefrier-Röhre, um die Lösung möglichst weit von der Luft zu entfernen, und durch Verwendung eines zweiten Gefriergemisches mit einer Temperatur, die nur um einige Zehntel unter dem Gefrierpunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit war. In dieses zweite Gefrier-Gemisch wurde der Apparat zur Zeit der Beobachtung gebracht. Dies Verfahren bildet auch einen wesentlichen Bestandteil der Methode, die ich jetzt anwende.

Der Apparat.

Er besteht aus einem Thermometer mit eingeschlossener Scala, die in Hundertstel-Grade eingeteilt ist. Ihre Dimensionen sind derart, dass $0^{o},01$ etwa 0,4 mm. lang ist. Dieses Instrument wurde nach besonderer Anweisung von Herrn Fuess, Berlin, hergestellt, und ich ergreife diese Gelegenheit, um ihm für die meisterhafte Weise zu danken, in welcher er alle meine Anforderungen erfüllte. Die Scala ist mit der grössten Präzision eingeteilt. Bei allen meinen Arbeiten mit diesem Instrument habe ich nie eine Deformation des Quecksilber-Meniskus beobachtet, die mir bei andern Instrumenten oft Verlegenheit bereitete, und die eine unreine Kapillare oder unreines Quecksilber anzudeuten scheint. Das Thermometer ist durch zwei mit Paraffin getränkte Korkstopfen in einer grossen Probir-Röhre (28 × 3 cm) befestigt. Ein Kork ist am Thermometer befestigt und dient der Röhre als Stopfen, während der andere ein wenig oberhalb des Niveaus der Flüssigkeit in der Röhre angebracht ist; derselbe führt den Rührer und hält das Thermometer in centraler Lage. Der Boden des Probirrohres ist eingestülpt, was für den Erfolg der Methode unerlässlich ist. Diese Röhre wird in eine zweite Probirröhre gesteckt von wenig grösseren Dimensionen, so dass eine etwa 1 mm-dicke Luftschicht zwischen den beiden

Fig I.



Röhren bleibt. Sie werden an ihren obern Enden verbunden durch ein kurzes Stück dünnwandigen, weiten Gummischlauches, während ein kleines Gummiband, das über die innere Röhre gezogen ist, sie am Boden auseinander hält. Die Wände der Röhren dürfen nicht über 1 mm dick sein und das Thermometer soll bis 2 cm über dem Boden reichen.

Der Rührer ist ein wichtiger Teil des Apparats. Von den vielen Formen, die ich probiert habe, befriedigt nur eine vollständig. Diese ist der gewöhnliche Ring-Rührer mit folgender Abänderung: Um den Aussenrand des Platinringes ist ein Streifchen einer Federfahne mit Platindraht in der Weise befestigt, dass der Rand des Federbartes gerade die Wand der Röhre streift. Diese leise und gleichmässige Reibung an der Wand der Röhre verhindert, zusammen mit der besonderen Gestalt des Bodens der Röhre, die Anhäufung des Eises zwischen der Thermometer-Kugel und dem Boden der Röhre und beugt der Bildung einer Eisscheide vor. Dazu kommt, dass bei Anwendung dieses Rührers das Eis sich nie zusammenballt und an der Oberfläche schwimmt.

Der Kürze wegen wird diese doppelte Röhre mit ihrem Thermometer und Rührer als die *Gefrier-Röhre* bezeichnet werden.

Während einer Beobachtung steht diese Röhre bis zu ihrem Hals in einem dicken Gemisch von Salzwasser und fein zerstossenem und gesiebtem Eis, (Schnee entspricht dem Zweck sehr gut) in solchem Verhältniss, dass es eine Temperatur von 0°30 C. unter dem Gefrierpunkt der zu beobachtenden Flüssigkeit hat. Diese Mischung ist in einem 35 cm hohen und 6 cm weiten Kupfer-Gefäss enthalten. Auch dies ist mit einem Ring-Rührer versehen und ist oben durch einen flachen Kork verschlossen, durch dessen Oeffnung die Gefrier-Röhre eingeführt wird. Um die Temperatur dieser Mischung möglichst constant zu erhalten, steht das Kupfergefäss in einem Zinkblech-Cylinder, der innen und aussen mit doppelten Lagen Filz überzogen war. Dieser Kupfer-Cylinder mit seiner schwachen Gefrier-Mischung und seiner Filzhülle wird als *Schutzbad* bezeichnet werden. Dasselbe ruht auf der Basis eines gewöhnlichen Retorten-Ständers, dessen senkrechter Stab einen Neff'schen Hammer (H. siehe Figur) trägt. Die kräftigen Schläge desselben sind direkt gegen das obere Ende des Thermometers geführt; so wird das letztere gleichmässig und stark erschüttert. — Daneben werden zwei andere Bäder angewendet. Das eine ist ein Salz- und Eis-Gefrier-Gemisch von — 10 ° C, das in einem etwa 30 cm hohen Batterie-Glas enthalten ist; das Glas ist gefüllt bis zu einer solchen Tiefe, dass die Mischung bis zum Niveau der Lösung in der eingesetzten Gefrier-Röhre reicht. Dies soll als *Ge-*

frier-Bad bezeichnet werden. Das andere Bad ist nur eine Mischung von Wasser und grobem Eis in einem ähnlichen Glas, das so weit gefüllt ist, dass die Gefrier-Röhre vollständig in die Mischung eintaucht. Das ist das *Schmelzbad*. Beide Bäder sind durch starke Filzhüllen geschützt und mit dicken Holzdeckeln verschlossen. Durch Oeffnungen der letzteren geht die Gefrierröhre.

Das Ablesen des Thermometers.

Dasselbe geschieht durch ein Mikroskop mit Mikrometer-Scala im Ocular. Die Linsen und die Scala sind so gewählt, dass 10 Teilstriche der Scala genau einem Teilstrich des Thermometers entsprechen. So können Tausendstel-Grade direkt abgelesen und Zehntausendstel leicht geschätzt werden. Die Thermometer-Scala befindet sich hinter dem Quecksilberfaden; es ist daher unmöglich, Scala und Quecksilber gleichzeitig durch das Mikroskop deutlich zu sehen. Um das Thermometer abzulesen, wird es daher nothwendig, das Mikroskop auf die Thermometer-Scala einzustellen, und die Mikrometer-Scala mit dieser in Uebereinstimmung zu bringen; dann wird durch ein leichtes Rückwärtsschieben des ganzen Mikroskop-Ständers der Meniskus in deutliche Sehweite gebracht. Um Fehler zu vermeiden, die sich aus der nothwendigen Verschiebung des Mikroskops ergeben könnten, wurde der Ständer desselben massiv gearbeitet und die Stellschrauben, die ihn trugen, ruhten auf einer ebenen Glasscheibe, die selbst fest eincementiert war. Der Nachteil, der durch diese Beobachtungsweise erwachsen kann, wird mehr als ausgeglichen dadurch, dass für die Zeit, in der das Quecksilber auf seinen höchsten Punkt steigt, die Bildung einer vorgefassten Meinung von Seiten des Beobachters über diesen höchsten Punkt ausgeschlossen ist, weil die Ablesung erst nach Beendigung des Rührens stattfindet (s. unten). Damit schwindet die Gefahr, dass der Beobachter durch unbewusstes Wechseln in der Art und Stärke des Umrührens das Resultat beeinflusst.

Am Mikroskop-Ständer ist ein kleines Glüh-Licht (L) angebracht, und zwar am freien Ende eines drehbaren Armes, so dass es leicht in die Axenlinie des Mikroskops hinter das Thermometer gebracht werden kann.

Licht, Quecksilber und Mikroskop haben immer dieselbe relative Stellung, somit sind auch Fehler in Folge einer verschiedenen Beleuchtung des Meniskus ausgeschlossen. Das elektrische Licht findet nur Anwendung bei ungenügendem Tageslicht, und dann nur im Augenblick der Thermometer-

Ablesung. Die Anordnung der verschiedenen Teile ist leicht aus beigefügter Zeichnung zu ersehen, die nach einer Photographie angefertigt ist. Dieselbe zeigt ausserdem das Innere des Schutzbades und der Gefrier-Röhre.

Die Thermometer-Correktionen.

Das Thermometer war mit einem Certifikat der Reichsanstalt zu Charlottenburg versehen, dem die Correktionen für 0° und — 4°, die Grenzen der Scala, entnommen wurden. Dann wurde durch eine sehr sorgfältige Calibrierung mit einem losgetrennten Quecksilberfaden, dessen mittlere Länge 0°,9886 betrug, das Intervall zwischen 0° und — 1° um 0,0015 zu gross gefunden. Bei der sehr gleichmässigen Weite der Capillarröhre in dieser Gegend wurde eine gleichmässige Verteilung besagten Fehlers innerhalb dieses Zwischenraumes angenommen und entsprechend corrigiert. Für die grösste beobachtete Depression, für $^2/_{10}$ H_2SO_4-Lösung, beträgt diese Correktion also 0°,0016. Bei Depressionen von weniger als 0°,1 verschwindet sie fast.

Die Correktionen für Luftdruckschwankungen sind grösser. Das Thermometer mit seiner grossen Kugel und seiner engen Kapillare ist in der That ein Aneroid-Barometer, dessen Empfindlichkeit von der Dicke der Gefäss-Wände und den Verhältnissen seiner andern Dimensionen abhängt. In unserm Falle entspricht nach dem Berliner Certifikat ein Wechsel von 6 mm Luftdruck einem solchen von 0°,001 bei der Thermometer-Ablesung. So kann die Correktion leicht 0°,002 überschreiten. Um die Möglichkeit eines Fehlers in Folge einer so grossen und teilweise unsicheren Correktion auszuschliessen, wurden alle Beobachtungen mit den verdünnteren Lösungen unmittelbar vor oder nach der Bestimmung des Gefrierpunkts des Wassers gemacht.

Die Methode.

Die beste Vorstellung von den praktischen Einzelheiten der Methode mag eine Beschreibung der Gefrierpunkts-Bestimmung des Wassers geben, die täglich vorgenommen werden muss, um Fehler durch Aenderung des Thermometers zu vermeiden. Um diese Veränderungen in möglichst engen Grenzen zu halten, wird das Thermometer während der ganzen Beobachtungs-Periode auf etwa 0° gehalten. Die Gefrier-Röhre

wird bis zu einer Tiefe von 10 cm mit destilliertem Wasser (etwa 70 ccm) gefüllt, das Wasser wird dann bis zum Gefrierpunkt abgekühlt und das Thermometer eingeführt. Die Gefrier-Röhre kommt jetzt in das Schutzbad, dessen Temperatur vorher durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Eis oder Salz auf etwa — 0°,32 gebracht wird. Hier bleibt sie etwa 20 Minuten, um die Abkühlung des ganzen Apparates auf etwa 0 ° zu sichern. [1])

Inzwischen ist die Temperatur des Schutzbades gewöhnlich gestiegen bis auf die erforderlichen — 0°,30. Die Gefrier-Röhre wird jetzt in das Gefrier-Bad — 10° C übergeführt und verbleibt hier unter fortwährendem Umrühren, bis das Gefrieren beginnt. Dann kommt sie in das Schmelzbad (0° C) und hier wird durch die mechanische Arbeit des Umrührens allein das Eis fast zum Verschwinden gebracht [2]).

Das lässt sich durch Beobachtung des Thermometers selbst erkennen: Es steigt langsam, so lange noch viel Eis da ist, schneller, wenn das Schmelzen fortschreitet, und wenn nur noch wenig Eis übrig ist, wird das Steigen sehr rapid. Einige Uebung giebt in der Beurteilung des Punktes, bei dem das Eis hinreichend geschmolzen ist, grosse Sicherheit. Beim Wasser hat dann im allgemeinen das Thermometer 0°,17 erreicht [3]).

In diesem Augenblick wird die Gefrier-Röhre in das Gefrier-Bad gebracht, wo die Temperatur rasch fällt, bis nach einer Ueberkältung zwischen 0°,10 und 0°,20 das Gefrieren beginnt und das Thermometer schnell steigt. Die Gefrier-Röhre wird nun schnell in das Schutzbad gestellt, der elektrische Hammer in Bewegung gesetzt und nach 2 Minuten, während deren das Umrühren lebhaft unterhalten wird, wird das Thermometer abgelesen. In dieser Zeit erreicht das Quecksilber stets seinen höchsten Stand und bleibt stationär, so lange das Klopfen und Rühren fortgesetzt wird. Wird

---

[1]) Diese Vorsicht ist durchaus erforderlich, da ohne sie, in Folge der warmen Wände der Gefrier-Röhre und des Teils des Thermometers über der Flüssigkeit, die ersten Bestimmungen zu hoch werden. Dieser Fehler kann mehr als 0°004 betragen und hat manche Beobachter veranlasst, die ersten Beobachtungen willkürlich zu verwerfen. Ist die Fehlerquelle erkannt, so ist es leicht, sie zu beseitigen und die ersten Beobachtungen zeigen keine Unregelmässigkeiten.

[2]) Aus naheliegenden Gründen geschieht das Schmelzen im Schmelz-Bad und nicht an der warmen Luft, da die störenden Einflüsse der Luft und der Hände bedeutende Fehler veranlassen.

[3]) Diese Erwärmung einer Flüssigkeit mit ihrem »Eis« über ihren Gefrierpunkt soll als *Ueberwärmung* bezeichnet werden, dagegen die Erkältung einer solchen Mischung unter ihren Gefrierpunkt als *Ueberkältung*. Dass der letzte Ausdruck gewöhnlich verwendet wird, um die Abkühlung einer Flüssigkeit allein unter ihren Gefrierpunkt zu bezeichnen, kann kaum zu Missverständnissen Veranlassung geben.

beides unterbrochen, so bleibt das Quecksilber etwa $1^1/_2$ Min. fest; daher lässt sich das Thermometer mit Genauigkeit ablesen. Wird das Quecksilber sich selbst überlassen, so fängt es ausnahmslos nach etwa $1^1/_2$ Minuten an zu *sinken*, während erneuertes Klopfen schon früher ein plötzliches Fallen veranlasst. Um eine zweite Ablesung zu erhalten, wird die Gefrier-Röhre wieder in das Schmelzbad übergeführt, und dann, nachdem das Eis am verschwinden ist, in das Gefrierbad. Hat das Gefrieren begonnen, so kommt sie, wie vorher, in das Schutzbad zur zweiten Ablesung. Dies wird 6—10 mal wiederholt und das Mittel aus diesen Resultaten ist der gesuchte Beobachtungs-Wert. Es ist nicht zu vergessen, dass das Umrühren fortwährend unterhalten werden muss, vom Augenblick an, in dem die Gefrier-Röhre in das Gefrierbad kommt, bis zur Zeit der Ablesung. Das „Streichen" sollte geschehen vom Boden der Röhre, bis einige Millimeter unterhalb der Oberfläche der Flüssigkeit. Die Holzgabel, (G) kann als Index dienen für die Höhe, bis zu welcher der Rührer gehoben werden muss. Ueberschreitet die Ueberkältung $0{,}^{0}20$, so weiss man mit Sicherheit, dass die Ueberwärmung im Schmelzbad zu weit getrieben wurde, sie muss dann z. B. auf $0^{0}{,}15$ vermindert werden. Wird jetzt die Ueberkältung geringer als $0^{0}10$, so weiss man ebenso sicher, dass die Ueberwärmung nicht weit genug gegangen war und sie muss vorsichtig erhöht werden, bis die nachfolgende Ueberkältung in den vorgeschriebenen Grenzen bleibt. Diese Beziehung zwischen dem Grad der Ueberwärmung im Schmelzbad und der Ueberkältung im Gefrierbad ist äusserst interessant. Die Versuche zeigen: Je grösser die Ueberwärmung, desto grösser ist die nachfolgende Ueberkältung. So kann man fast jeden beliebigen Betrag der Ueberkältung durch geeignete Variierung der Ueberwärmung herbeiführen. Beim Wasser ist aus Gründen, die mir noch unbekannt sind, der Betrag der Ueberwärmung, der nothwendig ist, um die Ueberkältung in den vorgeschriebenen Grenzen ($0{,}^{0}10$—$0{,}^{0}20$) zu halten, veränderlich. Nachdem er z. B. viele Wochen hindurch $0^{0}15$ gewesen ist, steigt er auf $0^{0}22$ oder fällt vielleicht auf $0^{0}08$ und bleibt hierauf längere oder kürzere Zeit stehen. Bei den Lösungen dagegen ist der Betrag der Ueberwärmung sehr constant, und die Ueberkältung kann bis zu Hundertsteln eines Grades kontroliert werden [1]).

[1]) Hat sich aber einmal Eis in »Klumpen« gebildet, was nicht selten eintritt, so lange der erforderliche Betrag der Ueberwärmung noch nicht gefunden ist, so hat Alles, was über die Beziehung zwischen Ueberwärmung und Ueberkältung gesagt worden ist, keine Geltung mehr; die Ueberkältung überschreitet nie mehr $0{,}^{0}08$ und ist unabhängig vom Betrag der Ueberwärmung. Der störende Eisklumpen muss durch andauerndes und lebhaftes Rühren im Schmelzbad zum Schmelzen gebracht werden; dann erst kann man weiter arbeiten.

Interessant ist auch, zu beobachten, dass die für denselben Grad der Ueberkältung erforderliche Ueberwärmung bei einer Lösung kleiner ist, als bei Wasser, und in dem Masse gleichförmig abnimmt, in dem die Concentration wächst. Die Art der Abnahme ist je nach den gelösten Substanzen verschieden. So beträgt sie bei $^1/_{10}$-Normal-Zucker-Lösung 0,006, für H_2SO_4 nur 0°,04. Dieses Phänomen habe ich nicht systematisch genug studiert, um eine Erklärung vorschlagen zu dürfen.

Kehren wir wieder zur Methode zurück, so haben wir genau in derselben Weise, wie es für das Wasser beschrieben wurde, die Gefrier-Punkte der Lösungen zu bestimmen. Dabei ist nicht zu vergessen, dass die Temperatur des Schutzbades allmählich erniedrigt werden muss, so dass seine Temperatur 0°,30 unter dem Gefrierpunkt der betreffenden Lösung liegt. Die Differenz zwischen dem Gefrierpunkt des Wassers und dem der Lösung ist die beobachtete Depression.

Es muss beigefügt werden, dass die Einzelheiten der Methode sich an einer langen Reihe von Versuchen über den Gefrierpunkt des Wassers allein entwickelten. Mehrere tausend Bestimmungen des Gefrierpunkts des Wassers wurden vorgenommen, ehe die verschiedenen Fehlerquellen entdeckt und so weit beseitigt waren, dass der Gefrierpunkt des Wassers mit absoluter Sicherheit bis zu einem Tausendstel eines Grades genau bestimmt werden konnte. Noch wichtiger ist es, hinzuzufügen, dass diese ausserordentliche Genauigkeit noch erreicht wird, wenn das Eis nur in äusserst geringen Spuren vorhanden ist, eine Grundbedingung, um bei Lösungen die Zunahme der Concentration durch eine reichliche Eisbildung zu vermeiden. — Die folgenden auf's Geradewohl aus meinem Notizbuch entnommenen Angaben mögen andeuten, in wie weit in dieser Beziehung ein Erfolg erzielt wurde.

N°	Ueberwärmung.	Ueberkältung.	Eismenge.	Ablesung des Thermometers.
	+	—		+
1	(?)	0°,45	Viel Eis.	0°,0274
2	0°,21	0,07	Wenig Eis.	0,0273
3	0,22	0,05	Sehr wenig Eis.	0,0283
4	0,23	0,065	Wenig Eis.	0,0273
5	0,23	0,065	Wenig Eis.	0,0270
6	0,24	0,070	Wenig Eis.	0,0274
7	0,34	0,110	Wenig Eis.	0,0274
8	0,60	1,0	Sehr viel Eis.	0,0278
9	0,60	0,6	Viel Eis.	0,0273
10	0,60	0,9	Sehr viel Eis.	0,0278

Mittel aus 6 Beobachtungen mit wenig Eis: + 0.02745
» » 4 » » viel » 0.02758

Daraus erhellt, dass die störenden Einflüsse des Gefrier-Gemisches und der Luft so weit eliminiert sind, dass der wirkliche Gefrierpunkt des Wassers (und damit auch der einer Lösung) mit der grössten Genauigkeit bestimmt werden kann, selbst wenn nur eine Spur Eis vorhanden ist. — *Erst als dies erreicht war, wurden überhaupt Beobachtungen in Lösungen gemacht.* Obgleich bei Wasser die Genauigkeit der Beobachtung von der Menge des vorhandenen Eises so äusserst wenig abhängig ist, habe ich bei Wasser die Ueberkältung immer auf die Grenzen (0°,15—0°,25) beschränkt, die für Lösungen erforderlich sind. Die Bedingungen sind daher bei Wasser und den Lösungen dieselben.

Die Genauigkeit der Methode.

Zwei wichtige Fragen ergaben sich bei der Entscheidung über die Genauigkeit der Methode:

1. Wie weit kann man sich auf die Constanz dieser feinen Thermometer verlassen?
2. Welche Uebereinstimmung zeigt sich unter den einzelnen Beobachtungen einer Reihe, aus denen das Mittel genommen ist?

Die erste Frage mag am besten beantwortet werden durch die folgende Tafel der Gefrierpunkte des Wassers, welche ich fand während der Zeit vom 29. Oktober bis 4. Dezember 1892.

Datum.	Beobachteter Nullpunkt.	Barometer-stand.	Zimmer-Temperatur.	Nullpunkt auf 760 mm reduciert.
	+		+	+
29. Oct.	0,02900	748,0 mm	9,5° C.	0,03100
31. »	0,02916	745,0	10,5	0,03166
1. Nov.	0,02927	743,5	10,5	0,03202
2. »	0,02895	748,0	11,0	0,03095
4. »	0,03012	755,5	11,0	0,03087
5. »	0,03102	756,5	11,0	0,03160
9. »	0,03030	757,0	11,0	0,03080
11. »	0,03049	755,0	10,8	0,03112
12. »	0,03084	752,0	10,5	0,03217
18. »	0,03018	750,0	10,3	0,03185
26. »	0,03080	759,5	8,0	0,03088
29. »	0,03073	759,0	7,5	0,03089
30. »	0,03081	756,0	7,5	0,03148
1. Dec.	0,03000	756,0	7,0	0,03067
2. »	0,03096	756,0	7,0	0,03163
4. »	0,02893	744,0	7,0	0,03160

Das Maximum der Schwankung im Nullpunkt des Thermometers war also während 5 Wochen 0°,0014; der höchste

Werth + 0°,03217 fiel auf den 12. November, der niedrigste + 0°,03067 auf den 1. Dez. Ein Blick auf diese Resultate lässt nur 2 Erklärungen zu! Entweder ist das Thermometer plötzlichen und deutlich ausgesprochenen Veränderungen unterworfen, oder die Bestimmungen selbst sind fehlerhaft. Keine der beiden Annahmen ist angenehm. Die letztere ist indess unzulässig, da in einem solchen Fall die auf einem fehlerhaften Nullpunkt basierten Depressionen entsprechende Fehler zeigen würden. Das ist aber keineswegs der Fall. und wir sind gezwungen anzunehmen, dass das Thermometer leichten und, da sie plötzlich eintreten, gefährlichen Veränderungen unterworfen ist, so dass sie ernstlich die Genauigkeit einer Beobachtung beeinflussen können.

Die zweite Frage lässt sich völlig befriedigend beantworten dadurch, dass wir eine Reihe von Beobachtungen irgend einer besonderen Lösung betrachten. Wählen wir dazu eine $^2/_{10}$-Normal-Bittersalz-Lösung, ein Beispiel, bei dem die Uebereinstimmung der einzelnen Beobachtungen am wenigsten befriedigend ist: Die einzelnen Beobachtungen sind die folgenden:

Temperatur des Schutzbades.	Ueber-wärmung.	Ueber-kältung.	Thermo-meter-Ablesungen.	
0°,72	0,330	0,53	0,3867	Barometerstand, 744,5
	0,335	0,51	0,3858	
	0,335	0,50	0,3863	Zimmer-Temperatur, 7° C.
	0,332	0,49	0,3858	
↓	0,330	0,50	0,3870	
	0,330	0,52	0,3860	Maximalschwankung, 0,0012°.
0°,70	0,330	0,52	0,3859	

Als Beispiel einer besseren Serie wollen wir die wählen, aus der am 12. Nov. der Gefrierpunkt des Wassers bestimmt wurde. Die Auswahl geschieht nicht, weil die Reihe besonders gut ist — sie wird in der Beziehung von vielen andern übertroffen — sondern weil gerade bei dieser Reihe der Nullpunkt seinen höchsten Betrag erreichte. Die ausgezeichnete Beschaffenheit der Reihe scheint anzuzeigen, dass dieser plötzliche Wechsel nicht auf einem Fehler in der Beobachtung, sondern viel wahrscheinlicher auf einer Veränderung im Thermometer selbst beruht. Ausserdem ist in dieser Reihe (erste Linie) eine mit Absicht vor der Abkühlung des Apparats auf 0° angestellte Beobachtung enthalten. Ich habe den

Versuch vielfach wiederholt und immer mit dem Resultat, dass die so erhaltene Beobachtung etwa $0^{0},004$ zu hoch ist.

Temperatur des Schutzbades.	Ueber-wärmung.	Ueber-kältung.	Thermo-meter-Ablesungen.	
—	+	—	+	
0,31	(?)	$0,220^{0}$	$0,0340^{0}$	Barometerstand, 752,0
0,31	$0,160^{0}$	0,227	0,0308	Zimmer-Temperatur, $10,5^{0}$
	0,150	0,073	0,0308	
	0,155	0,065	0,0308	
↓	0,165	0,060	*	
0,29	0,175	0,070	0,0310	
0,31	0,185	0,060	*	
↓	0,175	0,070	0,0308	
0,30	0,175	0,065	0,0310	
	0,180	0,100	0,0308	
↓	0,180	0,085	0,0305	Maximalschwankung,
0,30	0,180	0,085	0,0310	$0^{0},0005$

* Da die Ueberkältung wegen ihres geringen Betrages nicht in die vorgeschriebenen Grenzen fiel, wurde keine Ablesung gemacht.

Bei der ersten Reihe beträgt die grösste Schwankung $0^{0},0012$, bei der zweiten $0^{0},0005$.

Die Lösungen.

Diese werden zunächst in der Concentration hergestellt, dass jeder Liter der Lösung so viele Gramm der gelösten Substanz enthält, als diese Molekular-Gewichts-Einheiten hat. Eine solche Lösung wird gewöhnlich als „Gramm-Molekül-Lösung" bezeichnet und ihr Concentrations-Grad ist die Einheit, die wir mit $m = 1$ bezeichnen. Die Temperatur, auf welche diese Einheits-Lösung bezogen ist, beträgt 18^{0}, ausser bei Zucker und Harnstoff. Bei ersterem war sie 4^{0}, bei letzterem 6^{0}. Diese Einheits- oder Gramm-Molekül-Lösungen wurden bei Zucker, Kochsalz und Harnstoff durch direkte Wägung der umkrystallisierten und getrockneten Substanz erhalten. Bei den übrigen Beispielen wurden sie aus stärkeren Lösungen von bestimmter Concentration durch Verdünnung hergestellt. Die Concentration dieser Ausgangs-Lösungen wurde aus ihrem specifischen Gewicht nach Tabellen von Gerlach und solchen in Kohlrausch's „Leitfaden der praktischen Physik" (Leipzig 1892) ermittelt.

Die Genauigkeit der Einheitslösung wurde geprüft durch Bestimmung ihres specifischen Gewichts, und daneben bei den Elektrolyten durch ihre Leitungs-Fähigkeit (K). Die Werte stehen am Kopf jeder Tabelle der Ergebnisse. Aus diesen Einheitslösungen wurden die verschiedenen Verdünnungen erhalten, unter Anwendung einer 200 cbcm-Messflasche und sorgfältig calibrirter Pipetten stets mit gründlichem Vor- und Nachspülen. Das zur Herstellung der Lösung verwendete Wasser ist dasselbe, mit dem der Nullpunkt des Thermometers bestimmt wurde.

Organische Lösungen wurden unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellt, was besonders bei Zuckerlösungen nothwendig ist, die in weniger als einer Woche selbst bei 4° C deutliche Anzeichen von Zersetzung erkennen liessen. Es muss ferner erwähnt werden, dass die Verdünnung der Gramm-Molekül-Lösungen stets bei der Zimmertemperatur vorgenommen wurde, welche wenig schwankte.

Bei der Auswahl der Elektrolyte wurde besonders auf ein mannichfaltiges Verhalten in dem Verlauf des elektrischen Leitungsvermögens bei der Verdünnung gesehen.

Die Resultate.

In den folgenden Tabellen bezeichnet *m* den Gehalt der Lösung nach der gebräuchlichen Definition, nämlich die Anzahl Gramm-Moleküle pro Liter *Lösung*, welche z. B. in der Berechnung von Arrhenius' Beobachtungen eingeführt wird. Raoult und Andere rechnen die auf *1000 gr Wasser* kommenden Moleküle. Die so berechneten Concentrationen bezeichnete ich mit m'. (Raoult braucht dafür die Bezeichnung P_m). Es bedeutet s das specifische Gewicht und K das electrische Leitungsvermögen auf Quecksilber bezogen. $\frac{\triangle}{m}$ bezw. $\frac{\triangle}{m'}$ bedeuten dann die Moleculardepressionen für die beiden Definitionen der Concentration. Zur Berechnung von m' ist noch die Kenntniss des specifischen Gewichts der Lösung erforderlich. Dies wurde in jeder der Reihen für die Lösuung m = 2 bestimmt und der entsprechende Wert für m' so direkt berechnet. Die Werte für die verdünnteren Lösungen lassen sich hinreichend genau durch lineare Interpolation bestimmen. Es ist klar, dass diese beiden Depressionen nur bei stärkeren Lösungen wesentlich verschieden werden können und auch dann sind die Differenzen gering, ausser wenn das Molecularvolumen, wie beim Zucker, ein grosses ist.

Die Reihenfolge der Tabellen entspricht der Zeitfolge der Untersuchung. $\frac{\triangle}{m}$ ist in Ziffern von gewöhnlichem Druck, $\frac{\triangle}{m'}$ in kleinerem Druck gegeben.

Kochsalz, NaCl. M = 58,51. Lösung $(m = 1)_{18^0}$ hatte s. $\frac{18}{4} = 1{,}0393$ und $K_{18} = 696{,}4 \times 8^{18}$. Zim.-Temp. = 18°. Aug. 1892.

Gramm-Mol. im Liter Lösung. m	Gefrierpunkts-Erniedrigung. $\triangle$	Molecular-Erniedrigung. $\frac{\triangle}{m}$	Grm. Kochsalz in 1000 g Wasser. P	Molecular-Erniedrigung. $\frac{\triangle}{m'}$
0,01	0,03674°	3,674	0,585	3,673
0,02	0,07193	3,597	1,171	3,595
0,03	0,10680	3,560	1,757	3,557
0,04	0,14165	3,541	2,343	3,538
0,05	0,17653	3,531	2,929	3,527
0,06	0,21172	3,529	3,515	3,524
0,07	0,24571	3,510	4,103	3,504
0,08	0,28008	3,501	4,690	3,494
0,09	0,31448	3,494	5,278	3,486
0,10	0,34835	3,484	5,865	3,475
0,20	0,68779	3,439	11,752	3,422
sp.gw. (18°), 1,0069				

Rohrzucker[1]**, $C_{12}H_{22}O_{11}$. M = 342,07.** Lösung $(m = 1)_{4^0}$ hatte s. $\frac{17,5}{4} = 1{,}1286$. Zim.-Temp. (4° bis 5,5°). Febr. 1893.

Gramm-Mol. im Liter Lösung. m	Gefrierpunkts-Erniedrigung. $\triangle$	Molecular-Erniedrigung. $\frac{\triangle}{m}$	Grm. Zucker in 1000 g Wasser. P	Molecular-Erniedrigung. $\frac{\triangle}{m'}$
0,01	0,01705°	1,705	3,429	1,701
0,02	0,03545	1,773	6,871	1,765
0,03	0,05455	1,818	10,334	1,806
0,04	0,07289	1,822	13,809	1,806
0,05	0,09210	1,842	17,296	1,822
0,06	0,11147	1,858	20,798	1,833
0,07	0,13055	1,865	24,320	1,836
0,10	0,18971	1,897	34,966	1,856
0,15	0,28846	1,923	53,008	1,862
0,20	0,39169	1,959	71,380	1,877
s. (4°), 1,0266				

[1]) Siehe Bemerkung 1.

Bittersalz, $MgSO_4$. M = 120,46. Lösung ($M = {}^1/_2)_{18^0}$ d. h. 60,23 gr pro Liter Lösung hatte s. $\frac{18}{4} = 1{,}0575$ und $K_{18} = 271{,}5 \times 10^{-8}$ Zimmertemperatur (7° bis 8°). Nov.-Dec. 1892.

m	△	$\frac{△}{m}$	P	$\frac{△}{m'}$
0,01	0,02662°	2,662	1,205	2,662
0,02	0,05108	2,554	2,410	2,554
0,03	0,07420	2,473	3,615	2,473
0,04	0,09769	2,442	4,820	2,441
0,05	0,11994	2,399	6,025	2,398
0,06	0,14171	2,362	7,230	2,361
0,07	0,16234	2,319	8,436	2,318
0,08	0,18330	2,291	9,642	2,290
0,09	0,20348	2,261	10,848	2,260
0,10	0,22305	2,231	12,055	2,229
0,20	0,41576	2,079	24,123	2,076
s. (18°), 1,0228				

Aethylalcohol[2]) $(C_2H_5)HO$. M = 46,02. Lösung $(m = 1)_{18^0}$ hatte s. $\frac{20}{4}$ = 0,99015. Zim.-Temp. (6° bis 7°). Dec. 1892.

m	△	$\frac{△}{m}$	P	$\frac{△}{m'}$
0,01	0,01720°	1,720	0,461	1,719
0,02	0,03510	1,755	0,922	1,753
0,03	0,05306	1,769	1,769	1,766
0,04	0,07288	1,822	1,845	1,818
0,05	0,08936	1,787	2,307	1,782
0,06	0,10792	1,799	2,770	1,793
0,08	0,14524	1,816	3,697	1,808
0,10	0,18253	1,825	4,628	1,815
0,12	0,21919	1,826	5,561	1,814
0,14	0,25646	1,832	6,496	1,817
0,16	0,29269	1,829	7,436	1,811
0,20				
s. (18°), 0,9969				

[2]) Siehe Bemerkung 2.

Schwefelsäure, H_2SO_4. M = 98,07. Lösung $(m = 1)_{18^0}$ hatte 98,07 gr. Säure pro Liter Lösung, s. $\frac{18}{4} = 1{,}0615$ u. $K_{18} = 3396 \times 10^{-8}$ Zim.-Temp. (0° bis −1°). Jan. 1893.

m	△	$\frac{\triangle}{m}$	P	$\frac{\triangle}{m'}$
0,01	0,044930	4,493	0.981	4,492
0,02	0,08619	4,310	1,963	4,307
0,05	0,20652	4,130	4,912	4,123
0,10	0,39679	3,968	9,841	3,954
0,20	0,76996	3,850	19,762	3,822
s. (18°), 1,0121				

Phosphorsäure[3]) H_3PO_4. M = 98,01. Lösung $(m = 1)_{18^0}$ hatte 98,01 gr. pro Liter, s. $\frac{18}{4} = 1{,}0508$ und $K_{18} = 469{,}7 \times 10^{-8}$. Zim.-Temp. (3,5°). Jan. 1893.

m	△	$\frac{\triangle}{m}$	P	$\frac{\triangle}{m'}$
0,01	0,02310°	2,310	0,981	2,309
0,02	0,04344	2,172	1,962	2,170
0,05	0,10033	2,007	4,912	2,002
0,10	0,18860	1,886	9,854	1,877
0,20	0,35828	1,791	19,808	1,773
s. (18°), 1,0091				

Harnstoff, $CO(NH_2)_2$. M = 60,09. Lösung $(m = 1)_{60}$ hatte s. $\frac{18}{4}$ = 1,0148. Zim.-Temp. (6° bis 6,5°). Febr. 1893.

m	△	$\frac{\triangle}{m}$	P	$\frac{\triangle}{m'}$
0,01	0,017220	1,722	0,601	1,721
0,03	0,05279	1,760	1,805	1,757
0,05	0,09067	1,813	3,011	1,809
0,10	0,18235	1,824	6,037	1,816
0,20	0,36691	1,835	12,129	1,818
s. (6°), 1,0029				

[3]) Siehe Bemerkung 3.

Anmerkungen über die Lösungen.

Anmerkung 1. Die vorliegende Zuckerlösung ist etwa im Verhältnis 1,0035 schwächer, als eine Normalzuckerlösung für 18°. Hier beträgt die Temperatur 4° statt 18°.

Anmerkung 2. Die Alkohol-Lösung, aus welcher die Normal-Lösung hergestellt wurde, hatte ein specifisches Gewicht (bei 20°) von 0,9048 und enthielt daher nach der Mendelejeff'schen Tafel 54,1 Gewichtsprocente Alkohol. 85,06 gr sollten dann 46,02 gr reinen Alkohol enthalten und auf 1 Liter verdünnt die Normallösung geben. Eine so bereitete Lösung hatte jedoch ein spec. Gewicht (20°) von 0,99015, was nach derselben Tafel 4,58 % oder 45.3 gr im Liter entspricht. Die Lösung wäre danach etwa um 1 % zu schwach. Zu den Angaben über die stärkeren Lösungen von Alkohol muss bemerkt werden, dass die Gefrierpunkts-Erniedrigung etwas zu klein beobachtet sein muss, da die Lösungen sehr rasch Alkohol abgaben, und dass der Geprierpunkt zuweilen während der Dauer von 7 Beobachtungen um 0,°005 stieg; bei den stärker verdünnten Lösungen ($m < 0.10$) dagegen ist die Verdunstung des Alkohols kaum von Belang.

Anmerkung 3. Diese H_3PO_4-Lösung wurde mit einer von Trommsdorff gelieferten Säure hergestellt. Diese wurde zunächst verdünnt und ihr spec. Gew. (15°) zu 1,2490 gefunden, sie hatte daher, nach der Tafel bei J. Kohlrausch, einen Procent-Gehalt von 39,46. 248,4 gr. enthalten demnach 98,0 gr. reine Säure. Mit dieser Menge wurde ein Liter Lösung hergesellt, und das spec. Gew bei 15° wurde dann zu 1,0508 gefunden. Diesem spec. Gew. entsprechen nach derselben Tafel 9,3% und die Lösung scheint pro Liter 97,7 gr zu enthalten (9,3% von 1050,8 gr). Dagegen beträgt die Leitungsfähigkeit $469{,}2 \times 10^{-8}$, was nur 8,7 % entspricht. Ich bin ausser Stande, diese Abweichungen zu erklären, um so weniger, als die Lösung $m = 0{,}20$, wie sich später zeigt, eine Leitungsfähigkeit von 142×10^{-8} hat, die fast genau dem entspricht, was Kohlrausch's Tafeln für diese Verdünnung angeben. Weder hier, noch beim Alkohol habe ich für diese anscheinende Ungenauigkeit der Gramm-Molekül-Lösungen eine Correktion angebracht.

Die Correktionen für die Concentrationen.

Es ist bereits in der Beschreibung der Methode angegeben worden, dass vor dem Gefrieren eine Ueberkältung der Lösung um 0°,10 bis 0°,20 stattfindet; im allgemeinen beträgt sie etwa 0°,15. Die Menge des gebildeten Eises ist daher gering, aber noch ausreichend, um eine leichte Steigerung der Concentration der Lösung zu veranlassen. Nehmen wir an, dass die latente Wärme des schmelzenden Eises (80 Kalorien) durch die Gegenwart der gelösten Substanz nicht verändert wird und dass die Lösung keine Wärme abgiebt, ausser bei der Ueberkältung, so würde also bei einer Ueberkältung von $1^0\ {}^1/_{80}$ des Wassers fest werden. Wenn wie in dem vor-

liegenden Beispiel die Ueberkältung $0^{0}.15$ beträgt, so gefrieren $\frac{0.15}{80}$ des Wassers, oder die Lösung selbst wird um etwa $^{2}/_{1000}$ strärker. Die beobachtete Depression des Gefrier-Punkts ist daher um $0.2\,^{0}/_{0}$ zu gross und es sollte eine entsprechende Correktion angebracht werden. Dass dies indess nicht die wahre Correktion ist, leuchtet aus folgenden beiden Gründen ein: Zunächst verliert die Lösung fortwährend Wärme, nachdem das Gefrieren begonnen hat, bei dem angewendeten Verfahren 2 Minuten lang; in Folge dessen ist die der Lösung entzogene Wärme bedeutender, als sie durch die Ueberkältung allein gemessen wird; dann ist die latente Schmelzwärme in einer Lösung wohl nicht genau dieselbe wie in reinem Wasser. In der Hoffnung, eine exaktere Correktion zu erhalten, schlug ich verschiedene Wege ein; der folgende befriedigt am meisten:

Unmittelbar nach der letzten Beobachtung mit den $^{2}/_{10}$-Lösungen ($m = 0{,}2$) entferne ich den nicht gefrorenen Teil der Lösung und vergleiche sein spec. Gew. und seine Leitungsfähigkeit mit den entsprechenden Grössen der ursprünglichen Lösung. Damit ist der Wechsel in der Concentration bestimmt. Die Trennung des nicht gefrorenen Teils der Lösung von der geringen Menge feiner Eiskrystalle, die in ihm schwimmen, wird ohne Störung des Verhältnisses zwischen Eis und Wasser leicht erreicht durch Anwendung eines kleinen Glas-Hebers, wenn nur dafür gesorgt wird, dass dieser vor seiner Einführung auf den Gefrierpunkt der Lösung abgekühlt ist; das geschieht in einem besonderen Teil der Lösung, der ebenfalls teiweise gefroren ist. Das Verfahren wurde ausgeführt bei $^{2}/_{10}$ NaCl- und H_3PO_4-Lösungen mit folgenden Ergebnissen:

	Specifisches Gewicht.		Electrisches Leitungsvermögen, K. 10^{-8}.	
	Vorher.	Nachher.	K. Vorher.	K. Nachher.
$\frac{2}{10}$ - NaCl.	1,00692	1,00695	164,40	164,80
$\frac{2}{10}$ - H_3PO_4.	1,00967	1,00971	141,96	142,47

Der Wechsel in der Leitungsfähigkeit beträgt also für NaCl 0,24 $^{0}/_{0}$, für H_3PO_4 0,36 $^{0}/_{0}$, womit die Veränderung des spec. Gew. genügend übereinstimmt. Diese Veränderungen im spec. Gewicht und der Leitungsfähigkeit messen die Zunahme der Concentration der Lösung und ergeben, dass eine Correktion von etwa 0,3 $^{0}/_{0}$ der beobachteten Depression zu-

gefügt werden muss. — Obgleich dieses indirekte Verfahren sehr genau ist, machte ich auch die direkte Bestimmung in folgender, sehr befriedigender Weise: — Der nicht gefrorene Teil wird abgezogen und genau so behandelt, wie die ursprüngliche Lösung. Dies Verfahren wird im Ganzen 3 mal wiederholt und nach dem drittenmal der Gefrierpunkt des ungefrorenen Teils bestimmt. Wir haben so die Aenderung der Concentration verdreifacht und es ist klar, dass die gesuchte Correktion $^1/_3$ der Differenz zwischen dem letzten Gefrierpunkt und dem der ursprünglichen Lösung beträgt. Die 3 malige Wiederholung bestätigt die Schlüsse, die aus den andern Verfahren gezogen wurden: Die Correction beträgt etwa 0,3 % und ist daher *grösser*, als die aus dem Betrag des Ueberkältens allein abgeleitete, selbst wenn, wie hier, die Lösung nur kurz der Wirkung einer sehr schwachen Gefriermischung ausgesetzt ist. Wenn daher die Lösung, wie das bei solchen Untersuchungen gewöhnlich geschieht, viele Minuten einem sehr kalten Gefrier-Gemisch ausgesetzt wird, so erscheint die theoretische Correktion ganz unzuverlässig und ungenau.

Ich habe keine Correktion angebracht. Es muss also im Sinne behalten werden, dass die beobachteten Depressionen um etwa 0,3 % zu gross sind.

Tafel I stellt die Molekulardepressionen $\frac{\Delta}{m}$ bezw. $\frac{\Delta}{m'}$ (s. S. 20) dar. Die Scala ist so gewählt, dass für m = 0,01, $^1/_2$ cm einen Betrag von 0,°001 der wirklichen Depression darstellt. So verlegt ein Fehler von 0,0002 die Kurve in diesem Gebiet um 1 mm. Diese grosse Empfindlichkeit wird mit wachsender Concentration geringer, so dass bei m = 0,10 z. B. erst ein Fehler von 0°,002 der beobachteten Depression eine gleiche Verlegung der Kurve veranlasst. Der Verlauf der Kurve wird daher mit wachsender Concentration bestimmter. Die beobachteten Punkte sind im allgemeinen durch ein Kreuz, nur bei Harnstoff durch einen Kreis bezeichnet. Da drei Resultate für Harnstoff mit denen für Alkohol identisch sind, ist der Versuch, für beide je eine besondere Kurve zu zeichnen, unterblieben. Die ausgezogenen Linien geben die Werte $\frac{\Delta}{m}$, die strichpunktirten die Werte $\frac{\Delta}{m'}$ (s. S. 20.) Die beiden Kurven für Zucker sind weit von einander entfernt; in den anderen Fällen liegen sie näher zusammen und bei $Mg\,SO_4$ sind sie so nahe identisch, dass die Zeichnung einer zweiten Kurve unterblieb.

Da hier besonders die Frage nach der „Dissociation“ interessirt, so sind zugleich die theoretischen Werte der Mole-

kulardepression dargestellt nach den Theorien von van't Hoff [1]) und Arrhenius [2]) auf Grund von Kohlrausch's [3]) Tabellen für die electrische Leitungstähigkeit. Dies Resultat der Berechnung ist für die einzelnen Lösungen in punktierten Linien gegeben und diese sind als „theoretisch" bezeichnet. Bekanntlich beruht die Berechnung dieser theoretischen Werte auf der Annahme eines gewissen Grenzwertes für die Molekular-Leitungsfähigkeit in den unendlich verdünnten Lösungen. Die Rechnung ist unter der Voraussetzung ausgeführt, dass jedes H_2SO_4-Molekül sich bei der Dissociation in 3 Teile und das $NaCl$ und $MgSO_4$-Molekül sich je in 2 Teile spalten. Für H_3PO_4 ist ein theoretischer Wert nicht gegeben.

Diskussion der Resultate.

Ein Blick auf die Resultate, wie sie Fig. 2 giebt, zeigt unter den untersuchten Substanzen einen wesentlichen Unterschied, nach welchem sie sich in 2 scharf getrennte Klassen ordnen lassen. Die Kurven der Electrolyte, H_2SO_4, $NaCl$, $MgSO_4$ und H_3PO_4 sind nach unten convex, die der Nicht-Electrolyte, Zucker, Alkohol und Harnstoff sind nach oben convex. Ferner zeigen die ersteren, mit Ausnahme von Kochsalz, in ihrem ganzen Verlauf eine ausgesprochene Krümmung, während die Kurven der letzteren nur in der Region äusserster Verdünnung convex sind und bald in fast *gerade Linien* übergehen. Auffallend ist es auch, dass bei grosser Verdünnung die Glieder der zweiten Klasse für denselben Grad von Molekular-Concentration nahezu dieselben Gefrierpunkte haben, und dass dieselben für zwei ganz verschiedene organische Körper, Alkohol und Harnstoff, in der ganzen Region, in der sie untersucht worden sind, sogar fast identisch sind.

Abgesehen von jeder Theorie zeigen in der ganzen untersuchten Region für jedes Glied der ersten Klasse die Molekular-Depression des Gefrierpunkts und die molekulare Leitungsfähigkeit nicht nur nahezu denselben Variations-*Betrag*, sondern auch dieselbe *Art* der Variation. Bei $NaCl$ ist das Zusammenfallen der beobachteten Resultate mit den theoretischen Werten sehr bemerkenswert. Wenn man bei H_2SO_4 für den, aus den Versuchen nicht sicher zu extrapolirenden Grenzwert einen kleineren Wert, etwa mit Ost-

[1]) van't Hoff. Zeit. Phys. Chem. Leipzig I, p. 496. Siehe auch Ostwalds Allg. Chem. II. Ausg., p. 141.
[2]) Zeit. Phys. Chem. I, p. 631.
[3]) F. Kohlrausch. Wied. Ann. 26. p. 161. 1885.

wald 3600, statt 3800 wählt, so zeigt auch hier die theoretische Kurve der Moleculardepressionen eine grössere Uebereinstimmung mit den Beobachtungs - Resultaten als in der Zeichnung.

Eine Vergleichung der Resultate mit denen anderer Beobachter zeigt im Allgemeinen wenig Uebereinstimmung. Die Pickering's [1]) indess sind, abgesehen von den von ihm gefundenen Unregelmässigkeiten, nahezu den vorliegenden Werten parallel und liegen im allgemeinen etwa 5 % höher, was eine constante Fehlerquelle bei der einen oder andern Beobachtungsreihe vermuthen lässt. Für Na Cl jedoch geben Pickering's [2]) Resultate, wenn sie, wie auf Tafel 2, graphisch dargestellt werden, eine Kurve, welche die Na Cl - Kurve auf Tafel 1 nicht weniger als 10 mal in dem dargestellten Gebiet kreuzt. Eine kaum weniger auffallende Uebereinstimmung im allgemeinen Verlauf der Resultate zeigt sich bei der H_2SO_4 [3]), eine Uebereinstimmung, welche für die concentrierteren Lösungen Indentität wird.

Von den Unregelmässigkeiten in den Resultaten Pickering's, welche er plötzlichen Veränderungen in den Eigenschaften der Lösungen bei bestimmten Concentrationsgraden zuschreibt, findet sich in meinen Kurven keine Spur. Ich habe daher die später untersuchten Körper in grösseren Intervallen untersucht, und die letzten Beobachtungen umfassen nur 5 Beobachtungs-Punkte, die indess völlig den allgemeinen Verlauf der Resultate festlegen. — Ich habe auch nichts gefunden, was darauf hindeutet, dass die Molekular-Depression bei den Electrolyten mit wachsender Verdünnung ein Maximum erreicht, jenseits dessen bei starker Verdünnung die Depression „abnorm gering" wird. Die vorliegenden Beobachtungen reichen indess nicht weit genug in diese Region hinein, um mehr als eine Vermuthung zu gestatten. Indess erscheint bei Pickering's Beobachtungen für Na Cl das Maximum zwischen $m = 0{,}01$ und $m = 0{,}02$, wo ich keine Andeutung eines solchen Wendepunktes in den Werten der Molekular-Depression finde.

Ebenso habe ich andrerseits keine „ausserordentliche Zunahme" in der Molekular-Depression der organischen „indifferenten" Körper mit wachsender Verdünnung gefunden, wie es bei Traube [4]) Raoult [5]) und Pickering [6]) der

[1]) Pickering, Verschied. Beitr. Berl. Chem, Ber. 1891—92.
[2]) Pickering. Verschied. Beitr. Berl. Chem. Ber. 1892, p. 1314.
[3]) Berl. Ber. 192, p. 1106.
[4]) Traube. Annal. de Chim. et de Phys. 1886, p. 313. Die Kurven für Alkohol und Zucker zeigen bei Raoult's zweiten Bestimmungen dieselbe Tendenz in viel geringerem Grade. Compt. Rend. 1892, p. 268.
[5]) Raoult. Berl. Chem. Ber. 1891. p. 1321 u. 1853.
[6]) Angabe von Pickering. Chem. Ber. Berl. 1891, p. 1327.

Fall ist, bei denen durch dies Verhalten die Nicht-Elektrolyten von den Elektrolyten weniger scharf geschieden sind. Die vorliegenden Resultate zeigen für die organischen Körper, soweit sie untersucht sind, genau die entgegengesetzte Tendenz.

Sehr angenehm ist es, auf die sehr auffallende Uebereinstimmung der vorliegenden Resultate für Na Cl mit den nach Abschluss dieser Beobachtungen von Jones [1]) veröffentlichten hinweisen zu können, eine Uebereinstimmung, die sich selbst bei den concentrierteren Lösungen bis auf die Tausendstel-Grad erstreckt, und die um so auffallender erscheint, wenn man bedenkt, dass die Methoden ganz verschieden sind. Selbst wenn wir es beide Male mit demselben Verfahren zu thun hätten, würde die Verwendung verschiedener Thermometer mehr als ausreichen, um die Differenzen beider Beobachtungs-Reihen zu erklären.

Noch eine Bemerkung über eine mögliche Fehlerquelle.

Die graphische Darstellung wirft viel neues Licht auf die Genauigkeit der Methode und zeigt, dass sie nicht so gross ist, wie das Studium der einzelnen Beobachtungsreihen glauben lässt. Das zeigt sich, wenn wir die Depression betrachten, welche für die $\frac{4}{100}$ Alkohol-Lösung gefunden wurde. Der Wert in den Tabellen und in der Kurve der Resultate ist das Mittel aus 7 Beobachtungen, die ein Schwankungs-Maximum von $0^{o},0005$ zeigen, das hauptsächlich von 2 Beobachtungen der Reihe herrührt, von denen die eine ebenso viel über, wie die andere unter dem Gesammt-Mittel lag. Wenn wir voraussetzen, dass die Kurve an diesem Punkt keinen plötzlichen Knick hat, müssen wir annehmen, dass diese Beobachtung mehr als $0^{o},0015$ zu hoch ist. Es ist nicht uninteressant, die Geschichte dieser einzelnen Beobachtung zu kennen: die ersten Beobachtungen über Alkohol umfassten jedes zweite Hundertstel, so $m = 0{,}02$, $0{,}04$, $0{,}06$ etc. Wurden diese Resultate allein genommen, so zeigten sie einen Wechsel in der Krümmung der Kurve der Molekular-Depression, der etwa bei $m = 0{,}06$ beginnt. Ich zögerte, die Resultate als endgültige anzunehmen, ehe sie mit frischer Lösung sorgfältig wiederholt waren. Die drei neuen Beobachtungen für diese Punkte waren identisch mit den vorher ermittelten und es erschien gewiss, dass die Alkohol-Lösung einen ausgesprochenen Wechsel ihrer Eigenschaften in dieser Region erlitt. Um die Sache noch weiter festzustellen, wurden die Werte für kleinere Intervalle, so für $m = 0{,}01$, $m = 0{,}03$ und $m = 0{,}05$ eingeschaltet. Zu meiner grossen

[2]) Zeit. Phys. Chem. XI., p. 110.

Ueberraschung schlossen sich die drei neuen Beobachtungen durchaus nicht an diejenige für m = 0,04 an, so dass die letztere aus der Curve herausfällt. Es nöthigt sich mir daher der Schluss auf, dass die Methode ein einziges, aber ein durch Wiederholung bestätigtes Resultat geliefert hat, das der Genauigkeit aller übrigen wiederspricht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Fehler die Folge einer kleinen Unreinheit an der Wand der Kapillare ist, welche an dieser Stelle die Spannung des Quecksilber-Meniskus so beeinflusst, dass sie eine kleine Zu- oder Abnahme seiner Krümmung bewirkt und so zu einem Beobachtungsfehler führt.

Ich beabsichtige, die Beobachtungen fortzusetzen.

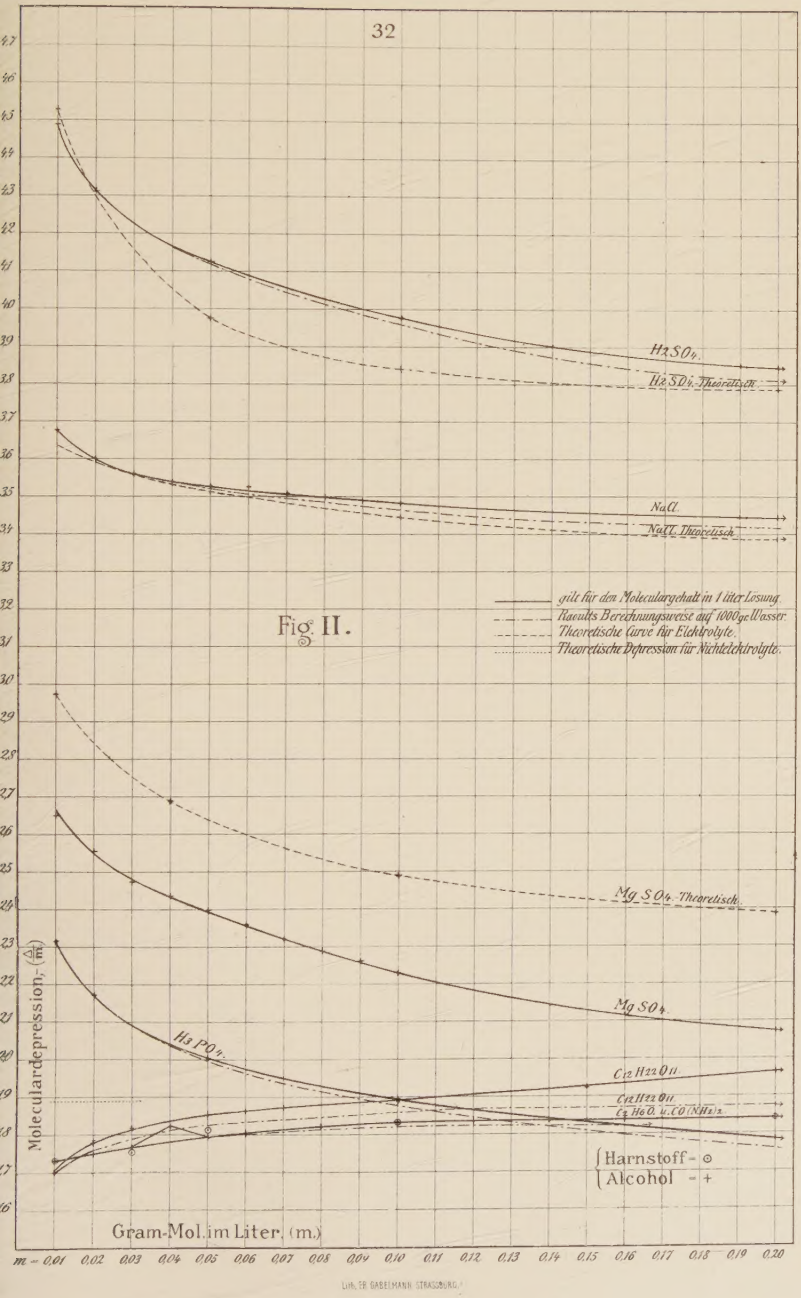


Fig. II.

Lith. EB. GABELMANN. STRASSBURG.

Vita.

The candidate, E. H. Loomis, was born May 24 th, 1861 in Vermilion, Cs. Co., New-York, U. S. A. He attended the Public schools of the state until the age of 14 years, when he entered the Academy at Mexico, New-York, from which he was graduated after three years. He then matriculated in the *Madison University,* Hamilton, *New-York,* where he remained four years, and from which he was graduated with the "highest honors,, in 1883. He was then appointed teacher of elementary Physics and Chemistry in the Colgate Academy, — the Preparatory department of the University, — where he taught the following seven years. He then resigned in order to devote himself more thoroughly to the study of Physics and for this purpose came to the Strassburg University to avail himself of its high advantages.

Here he has studied five semesters. His teachers have been:

In Physics, — Professor Kohlrausch, Professor Cohn, Professor Hallwachs, and Dr. Wiener.

In Chemistry, — Professor Fittig, and Professor Rose.

In Mathematics, — Prof. Christoffel, Prof. Reye, and Prof. Krazer.

In Practical and Physical Chrystalography, Professor Bücking.

He takes pleasure in expriming his great obligation to all of these eminent teachers whose patient and painstaking instruction will ever exert a deep influence on his life.